

REC'D 01 OCT 1999

WIPO PCT

PCT/JP99/04145

日 本 国 特 許 庁 17.09.99
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT EKV

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 8月 3日

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第219183号

出 願 人
Applicant (s):

日本電気株式会社

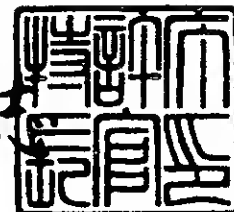
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 8月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3058306

【書類名】 特許願

【整理番号】 34001799

【提出日】 平成10年 8月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明の名称】 金属酸化物誘電体材料の気相成長装置

【請求項の数】 15

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 辰巳 徹

【特許出願人】

 【識別番号】 000004237

 【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100070219

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 若林 忠

 【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

 【識別番号】 100100893

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 勝

【選任した代理人】

 【識別番号】 100088328

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

 【識別番号】 100106138

 【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015129

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物誘電体材料の気相成長装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、

前記原料ガスに接し、かつ原料ガスの分解温度以上となる装置部品の少なくとも原料ガスに接する面を、成長させる金属酸化物誘電体材料と同一または異なる金属酸化物誘電体材料（以下、高温部被覆誘電体材料という。）で形成したことを特徴とする金属酸化物誘電体材料の気相成長装置。

【請求項2】 前記高温部被覆誘電体材料は、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{Nb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ および $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ からなる群より選ばれる材料であることを特徴とする請求項1記載の気相成長装置。

【請求項3】 前記の原料ガスに接しかつ原料ガスの分解温度以上となる装置部品は、基板を支持するためのサセプターであることを特徴とする請求項1または2記載の気相成長装置。

【請求項4】 有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、

前記原料ガスに接し、かつ原料ガスの分解温度以下となる装置部品の少なくとも原料ガスに接する面を、酸化アルミニウムで形成したことを特徴とする金属酸化物誘電体材料の気相成長装置。

【請求項5】 前記の原料ガスに接しかつ原料ガスの分解温度以下となる装置部品は、金属酸化物誘電体の気相成長を行う真空容器の内壁であることを特徴とする請求項4記載の気相成長装置。

【請求項6】 前記の原料ガスに接しかつ原料ガスの分解温度以下となる装置部品は、金属酸化物誘電体の気相成長を行う真空容器内壁に配されたライナー

であることを特徴とする請求項4記載の気相成長装置。

【請求項7】 前記気相成長装置は、前記真空容器の壁を加熱する壁加熱手段を有し、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定されることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の気相成長装置。

【請求項8】 前記気相成長装置は、前記真空容器へ各原料ガスを導入する配管として、それぞれ独立した配管を有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の気相成長装置。

【請求項9】 前記真空容器と、基板を加熱するためのヒータを設けたヒータ室とが分離されて設けられ、それぞれを独立に排気するためのポンプを有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の気相成長装置。

【請求項10】 前記真空容器と前記ヒータ室とは、基板乗せ替えのためのピンが通過するための穴により連通しており、基板がサセプターに載置された状態で基板により穴が塞がれて前記真空容器と前記ヒータ室とが分離されることを特徴とする請求項9記載の気相成長装置。

【請求項11】 前記真空容器からの排気を行うための排気ラインとして、ポンプにつながるメイン排気ライン、および前記真空容器とポンプの間に水冷トラップを備えたサブ排気ラインを備えた請求項1～10のいずれかに記載の気相成長装置。

【請求項12】 前記真空容器はアルミニウムで形成されていることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の気相成長装置。

【請求項13】 有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、

前記真空容器と基板を出し入れする交換室との間に、基板を出し入れする際に開放し得るバルブと、このバルブの真空容器側にこのバルブに原料ガスが付着するのを防止する可動遮蔽板とを備えたことを特徴とする気相成長装置。

【請求項14】 前記可動遮蔽板は、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定されることを特

徴とする請求項 13 記載の気相成長装置。

【請求項 15】 前記気相成長装置は、半導体装置の容量膜の形成に用いられるものである請求項 1～14 のいずれかに記載の気相成長装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は容量素子を有する半導体装置の製造に用いられる装置に関し、詳しくは半導体集積回路のキャパシタもしくはゲートに用いられる高誘電体膜、強誘電体膜を有機金属材料ガスをを用いて気相成長させる際に使用される気相成長装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、強誘電体容量を利用した強誘電体メモリーや、高誘電体容量を利用したダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー (DRAM) 等が活発に研究開発されている。これらの強誘電体メモリー及び DRAM は選択トランジスタを備えており、該選択トランジスタの一方の拡散層に接続された容量をメモリセルとして情報を蓄えている。強誘電体容量は容量絶縁膜として $Pb(Zr, Ti)O_3$ (以下「PZT」と呼ぶ) 等の強誘電体膜を用いており、強誘電体を分極させることにより不揮発性の情報を蓄えることができる。一方、高誘電体容量は、容量絶縁膜として $(Ba, Sr)TiO_3$ (以下「BST」と呼ぶ) 等の高誘電体薄膜を用いているため、容量のキャパシタンスを高めることができ、素子を微細化することが可能になる。

【0003】

半導体素子にこの様なセラミック材料を使用する上で、下部電極となる導電膜上に、この様なセラミック材料を結晶性良く薄膜で堆積することが極めて重要である。薄膜の堆積方法として従来ゾルゲル法、スパッタ法、CVD 法が報告されている。

【0004】

ゾルゲル法は、有機溶剤に溶かした有機金属材料をスピコート法によって、

下部電極を形成したウエハー上に塗布し、酸素中アニールによって結晶化させる方法である。この方法では、固相内で結晶化が起こるために、強誘電特性を示す結晶化に必要な温度は非常に高い。例えばPZTが強誘電特性を示すようになる結晶化温度は600℃であり、BSTが十分な高誘電特性を示す結晶化温度は650℃である。また、このときの結晶は、配向性も不揃いであるといった欠点がある。さらに、ゾルゲル法は大口径ウエハーに対応するのが難しく、また、段差被覆性が悪く、デバイスの高集積化には向かない。

【0005】

次にスパッタ法は、ターゲットとして、成膜するセラミックスの焼結体を用い、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ プラズマを用いた反応性スパッタによって、電極を形成したウエハー上に成膜し、その後、酸素中アニールによって結晶化を行う方法である。ターゲットを大口径化することによって均一性が得られ、プラズマ投入パワーを上げることによって十分な成膜速度が得られる。しかし、スパッタ法においても、結晶化に高温を要するといった欠点を有し、PZTが強誘電特性を示すようになる結晶化温度は600℃であり、BSTが十分な高誘電特性を示す結晶化温度は650℃である。さらに、スパッタ法では組成が、ターゲットの組成によってほとんど決まってしまうために、組成を変化させるにはターゲットの交換が必要であり、工程的に不利である。

【0006】

次にCVD法は、原料をガスの状態で真空容器に輸送し、成膜するものである。CVD法は、大口径ウエハーにおける均一性及び表面段差に対する被覆性に優れ、ULSIに応用する場合の量産化技術として有望であると考えられる。セラミックスの構成元素である金属はBa、Sr、Bi、Pb、Ti、Zr、Ta、Laなどで、適当な水素化物、塩化物が少なく、気相成長法には有機金属が用いられる。しかし、これらの有機金属は蒸気圧が低く、室温では固体もしくは液体のものが多く、キャリアガスを使った輸送方法が用いられている。

【0007】

図9は、キャリアガスを用いた場合の反応ガス供給方法を示した模式図である。恒温槽201、ボトル202、ボトル内に用意された有機金属材料203、A

r、 N_2 等の不活性なキャリアガスの供給パイプ204、キャリアガスのマスフローコントローラパイプ210、キャリアガスによって輸送される有機金属材料ガスの供給パイプ205、加熱機構206を備えた成長室207、ガスの排気口209等からこの装置は構成される。

【0008】

ボトル内に用意された有機金属材料203は、例えばストロンチウムビスジピバロイルメタナートSr(DPM)₂やバリウムビスジピバロイルメタナートBa(DPM)₂や鉛ビスジピバロイルメタナートPb(DPM)₂あり、常温では固体もしくは液体状態を保持している。この装置を用いたCVD法では、これらの有機金属材料を、ボトル202の中で昇華させて、供給パイプ204より供給されたキャリアガスに同伴させて、成長室207に供給することで、加熱されたウェハー208上に成膜する。このときの成膜中の圧力は大気圧もしくは数Torr程度の減圧である。

【0009】

しかしながら、このような方法をとる場合、キャリアガス中の有機金属材料ガス流量を定量化し、かつ正確に流量を制御することが困難であるといった欠点がある。すなわち、キャリアガス中には、恒温槽201の温度で決定される飽和蒸気圧以上の有機金属原料ガスが含まれ、この流量はキャリアガス流量だけでなく、原料固体の表面積、恒温槽の温度等に依存するためである。また、ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4175ページ(Jpn.

J. Appl. Phys. Vol. 32(1993)P. 4175)に掲載の、この成膜方法を用いたPTO($PbTiO_3$)の成膜についての記述によれば、PTOの成膜温度は570℃とやはり非常に高温であり、また、配向性も揃っていないといった欠点を有する。

【0010】

これまでの強誘電体メモリー及びDRAMの形成においては、上記のような成膜方法が用いられているが、酸素雰囲気中で600℃程度以上の高温加熱が不可欠であり、また配向性の制御を行うことも困難であった。

【0011】

さらに、半導体装置の構造的な側面について説明すると、強誘電体容量及び高誘電体容量を機能させるためには、選択トランジスタの拡散層に容量のどちらか一方の電極を電氣的に接続する必要がある。従来より、DRAMにおいては、選択トランジスタの一方の拡散層に接続されたポリシリコンを容量の一方の電極とし、該ポリシリコンの表面に容量の絶縁膜として SiO_2 膜や Si_3N_4 膜等を形成し、容量とする構造が一般的である。しかしながら、セラミック薄膜は酸化物であるため、ポリシリコンの表面に直接形成しようとするするとポリシリコンが酸化されるため、良好な薄膜を形成することができない。そのため、1995シンポジウム・オン・ブイエスアイ・ダイジェスト・オブ・テクニカル・ペーパーズ(1995 Symposium on VLSI Technology Digest of technical Papers) pp. 123ではAl等からなるメタルの局所配線により、容量上部電極と拡散層とを接続するセル構造が述べられている。また、インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(International electron devices meeting technical digest) 1994, p. 843には、ポリシリコン上にTiNバリアメタルを用いてPZT容量を形成する技術が述べられている。DRAMについては、例えば、インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(International electron devices meeting technical digest) 1994, p. 831には、ポリシリコンプラグ上に形成された RuO_2/TiN 下部電極上にSTO(SrTiO_3)薄膜を成膜し、容量を形成する技術が述べられている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

強誘電体や高誘電体を用いた素子の集積度を、現状のDRAMやフラッシュメモリ並みに上げるためには、層間絶縁膜に設けたプラグ上に直接金属酸化物誘電体膜を形成するか、または多層メタル配線構造上に金属酸化物誘電体膜を形成して容量膜とする必要がある。しかし、前述のように金属酸化物誘電体の従来の成長方法では必ずしも十分な容量膜を得ることが困難なことに加え、さらに成長装

置の問題として、成膜中の塵の吸着の問題もあり、集積度を上げることは極めて困難であった。

【0013】

即ち、従来の成膜方法であるゾルゲル法、スパッタ法、CVD法はいずれも、成膜にともなって、装置内壁部、またはウェハーを保持するサセプター部に、原料または生成物が付着し、これが剥がれてウェハー表面に付着し、その後のデバイス形成を阻害するという問題が発生する。

【0014】

例えば、ゾルゲル法では、スピンコーティング時に、原料溶液が装置内壁に飛散し、それが乾燥した膜の破片がウェハー表面に付着する。また、スパッタ法では、スパッタされたターゲットの材料が、装置内壁に付着して、これが剥離、飛散し、ウェハー表面を汚染する。

【0015】

CVD法では、特に壁の温度を上げることによって中に置かれたウェハーを加熱するファーンスタイプのものでは、加熱された壁において有機金属材料ガスが分解して、分解物が飛散しウェハー表面を汚染する。

【0016】

本発明は、このような従来の問題の中で、特に成長装置に関わる問題を解決するためになされたものである。即ち、本発明は成膜中の塵の発生を抑えることにより、塵の吸着の少ない金属酸化物誘電体膜を形成し得る気相成長装置、特に強誘電体または高誘電体からなる容量膜を形成し得る気相成長装置を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明は、有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、前記原料ガスに接し、かつ原料ガスの分解温度以上となる装置部品の少なくとも原料ガスに接する面を、成長させる金属酸化物誘電体材料と同一または異なる金属酸化物誘電体材料（以下、高温部被覆誘電体材料という

。)で形成したことを特徴とする金属酸化物誘電体材料の気相成長装置に関する。

【0018】

原料ガスの分解温度以上となる部分に原料ガスが接触すると、原料ガスの分解物が堆積するが、原料ガスと接触する部分が高温部被覆誘電体材料で形成されていると、堆積された分解物が剥がれることがないので、パーティクルの発生を抑えることができる。従って、原料ガスと接触する部分だけが高温部被覆誘電体材料で被覆されていても、その部品全体が高温部被覆誘電体材料で形成されていてもどちらでもよい。

【0019】

高温部被覆誘電体材料は、成長させる金属誘電体材料と同一の材料であっても異なってもよい。本発明の気相成長装置は、金属酸化物誘電体膜を基板上に成長させるのに適したものであり、成長させる金属酸化物誘電体としては特に強誘電体材料および高誘電体材料が好ましいことから、高温部被覆誘電体材料としても強誘電体材料および高誘電体材料が用いられる。

【0020】

前記の原料ガスに接しかつ原料ガスの分解温度以上となる装置部品は、気相成長装置に配されるそのような部品であればどのような部分であってもよいが、代表的な部分であって最も効果が大きい部品として、ウェハーを支持するためのセプターを挙げることができる。

【0021】

また、本発明では、前記気相成長装置は、真空容器の壁を加熱する壁加熱手段を有し、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定されることが好ましい。

【0022】

また本発明は、有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、前記原料ガスに接し、かつ原料ガスの分解温度以下となる装置部品の少なくとも原料ガスに接する面を、酸化アルミニウムで形成した

ことを特徴とする金属酸化物誘電体材料の気相成長装置に関する。酸化アルミニウムで形成した面には原料の有機金属材料が付着し難いので、パーティクルの発生を抑えることができる。

【0023】

このような酸化アルミニウムで被覆または形成する部分は、前記の原料ガスに接しかつ原料ガスの分解温度以下となる装置部品であればどのような部分であってもよいが、代表的な部分であって最も効果が大きい部品として、気相成長を行う真空容器の内壁を挙げることができる。

【0024】

さらに本発明は、有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、前記真空容器と基板を出し入れする交換室との間に、基板を出し入れする際に開放し得るバルブと、このバルブの真空容器側にこのバルブに原料ガスが付着するのを防止する可動遮蔽板とを備えたことを特徴とする気相成長装置に関する。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明の気相成長装置は、金属酸化物誘電体膜を基板上に成長させるのに適したものである。成長させる金属酸化物誘電体としては特に強誘電体材料および高誘電体材料が好ましく、例えば、 $\text{SrBi}_2\text{Ez}_2\text{O}_9$ （ここでEzはNbまたはTaを表す。）、 $\text{EPBi}_2\text{EqO}_9$ （ここでEpはBaまたはPbを表し、EqはNbまたはTaを表す。）、 $\text{ExBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ （ここでExはSr、BaまたはPbを表す。）および $\text{Ey}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ （ここでEyはSr、BaまたはPbを表す。）等の層状構造を有する金属酸化物、並びに $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 SrTiO_3 、および $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 等のペロブスカイト型の金属酸化物を挙げることができる。

【0026】

特に、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、（

Ba, Sr)TiO_3 、 $(\text{Pb, La})(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb, Nb})(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ および $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ からなる群より選ばれる材料であることが好ましい。

【0027】

従って、本発明において用いる前記高温部被覆誘電体材料としても、このようなものを挙げることができる。特に、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ および $(\text{Ba, Sr})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Pb, La})(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb, Nb})(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ および $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ からなる群より選ばれる材料であることが好ましい。

【0028】

成長させる金属誘電体と高温部被覆誘電体材料が異なる場合は、結晶系が同じか類似する材料を選ぶことが好ましく、ペロブスカイト系材料を成長させるときは高温部被覆誘電体材料としても、ペロブスカイト系材料を用いることが好ましく、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のような層状構造の金属誘電体を成長させるときは、高温部被覆誘電体材料として層状構造をとる材料を用いることが好ましい。

【0029】

本発明の気相成長装置に用いられる有機金属材料としては、酸化ガスとの反応により蒸気の金属酸化物誘電体を与えるものであって、加熱したときに必要な蒸気圧を有するものであれば特に制限はない。例えば、各金属元素のi-プロポキシ化合物、t-ブトキシ化合物等のアルコキシ化合物、ジピバロイルメタナート化合物等のジカルボキシメタナート化合物等の通常用いられる有機金属化合物から適宜選択して使用することができる。

【0030】

また、酸化ガスとしては、上記の有機金属材料ガスと反応して金属酸化物誘電体を与えるようなものであればよいが、特に二酸化窒素、オゾン、酸素ラジカルおよび酸素イオンが好ましく用いられる。尚、酸素ラジカルおよび酸素イオンは、例えば成膜室にECR等のプラズマ源を設け酸素をプラズマ中で解離させることによって得ることができる。従って、本発明の気相成長装置は、このような酸素ラジカルおよび／または酸素イオンの発生装置を備えていてもよい。

【0031】

本発明の装置では、これらの有機金属材料のガスと酸化ガスとを、真空容器の中で接触させて有機金属材料を酸化して、所望の金属酸化物誘電体膜を形成する。

【0032】

有機金属材料ガスと酸化ガスとが、真空容器内に入る以前に接触すると、金属酸化物のパーティクルが発生することがある。そこで本発明では、真空容器へ原料ガスを導入する配管として、各有機金属材料ガス用の配管と酸化ガス用の配管がそれぞれ独立していることが好ましい。このようにそれぞれ独立した配管により有機金属材料ガスと酸化ガスとを真空容器内に供給することにより、パーティクルの発生をさらに抑えることができる。

【0033】

本発明の気相成長装置は、上記のような金属酸化物誘電体を基板上に形成するのであれば、どのような用途にも使用することができる。この基板は通常は半導体基板であり、その上に素子が形成されている場合を含む。本発明の装置は、例えば、強誘電体容量膜および高誘電体容量膜等の容量膜の形成、またはMFS (metal ferroelectrics silicon) およびMOFSMFS (metal oxide ferroelectrics silicon) 等として知られている強誘電体膜もしくはシリコン酸化膜と強誘電体膜の2層構造をゲート酸化膜に用いるメモリー等の形成に用いることができる。

【0034】

特に、容量膜の形成に用いることが最も好ましく、金属酸化物誘電体を気相成長させる容量電極は、特に制限はないが、例えばPt、Ir、Ru、 IrO_2 、 RuO_2 、TiNおよびWN等を用いることができる。

【0035】

以下、図を示しながら本発明の気相成長装置をさらに詳細に説明する。

【0036】

本発明の薄膜気相成長装置の一例の概略図を図1に示す。本装置は交換室101、真空容器102、原料供給系103を備えており、交換室には複数枚の8イ

ンチウエハーが収納できる。

【0037】

この例で示す装置では、真空容器と交換室の間には2重のゲートバルブ104を設け、ゲートバルブ間はポンプによって排気されるように構成されている。また、真空容器と交換室間のウエハー移動のためにウエハー搬送機構105が設けられている。交換室は真空容器とは独立のターボポンプ106によって 10^{-7} Torrまで排気されるようになっている。このような構成を取ることで、真空容器を大気に曝すことなくウエハーの交換、移動が可能である。

【0038】

図2を用いて真空容器およびその周辺をさらに説明する。真空容器406の材質は熱伝導の良いものが好ましく、例えば、アルミニウム、ステンレス等を使用できるが、特に熱伝導性の良いアルミニウムが好ましい。真空容器は、壁加熱手段であるヒータ416によって所定の温度に加熱できるようになっている。真空容器を熱伝導の良い材料によって形成することにより、真空容器内壁を均一に加熱することができる。

【0039】

石英製のサセプター403の上には、ウエハー417がデバイスが形成面を上向きにして設置される。石英製サセプター403には、直径5mmの穴401が3点開いており、これを通して、石英製ピン402が上下して、ウエハーを搬送機からサセプター403に寄せ替える。ウエハーが石英製サセプター上にのった後は、これらのピン用の穴はウエハー自身によって塞がれる。石英製サセプター上にウエハーが設置された状態で、ウエハー下部のヒータ室405と上部の成長ガスの導入される真空容器406は分離される。

【0040】

真空容器406の内壁は、前記のヒータ416（壁加熱手段）により、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定できる。すなわち、有機金属材料ガスは数種の原料を含むため、有機金属材料ガスの一部または全部が液化または固化または非平衡的に付着することにより、あるいは有機金属材料ガスが分解することにより、ウエハーに作

用する有機金属材料ガスの組成比のバランスがくずれ、結晶構造が崩れることを防ぐことができる。また、壁に有機金属材料や分解物が付着し難いので、それが剥がれて生じるパーティクルの発生を防止することができる。

【0041】

本発明では、真空容器内壁が酸化アルミニウムで覆われていると、パーティクルの発生数を更に減少させることができるので好ましい。酸化アルミニウムの厚さとしては、ピンホールがない程度に十分厚い必要があり、例えば1 μm 以上、好ましくは3 μm 以上、更に好ましくは5 μm 以上である。但し、あまり厚すぎてもそれ以上パーティクル発生を低減する効果はないので、10 μm の厚さがあれば十分であるが、それ以上厚くても構わない。酸化アルミニウムは、剥がれ落ちないように表面に強固に形成されている必要があり、特に焼結により形成されていることが好ましい。尚、酸化アルミニウムの厚さとしては、アルミニウム金属表面が自然酸化されてできる程度の厚さでは不十分である。

【0042】

本発明においては、このように真空容器内壁を直接酸化アルミニウムで被覆するようにしてもよいが、図3に示すように、表面に酸化アルミナを形成したライナー420を真空容器内壁面に配置するようにしてもよい。ライナーにすると交換が容易になるので、ライナー上にパーティクルの発生源となる付着物が生じたときに交換することで、パーティクルの発生をさらに抑えることができる。

【0043】

この場合、真空排気口や配管等の導入口を除き、真空容器内壁のすべてにライナーを配置してもよいし、また特に付着の多い部分のみにライナーを設け、ライナーを配置していない部分の壁表面を酸化アルミニウムで被覆するようにしてもよい。真空容器内壁に酸化アルミニウムを形成しておき、さらにその表面に、表面に酸化アルミナを形成したライナーを配置するようにしてもよい。尚、「真空容器内壁にライナーを配置する」とは、ライナーを真空容器内壁に対してある程度密着して配置すればよく、必ずしも完全に密着させて内壁面を覆わなければならないものではない。

【0044】

ライナーの材質は、例えば石英、アルミニウム等で形成することができる。尚、図3において、ライナー以外の構造は、図2と同じであるので説明を省略した。

【0045】

さらに図2において、真空容器406とヒータ室405は、それぞれ別のターボモレキュラーポンプ407、408によって排気される構造となっている。このような構造をとることにより、ヒータ室への有機金属材料ガス及び酸化ガスの回り込みを抑えることができ、特に酸化ガスを用いた本成長方法では、ウエハーを加熱するためにヒータ室内に設けられている加熱機構409の酸化を抑制でき、加熱機構409の寿命を著しく延ばすことができるという効果が得られる。また、加熱機構面に原料ガスが付着することによるショート、基板温度の不均一化等も防ぐことができるという効果が得られる。成膜中のヒータ室の圧力は、真空容器が 1×10^{-3} Torrであるとき 1×10^{-6} Torrであり約3桁の差圧を得ることができた。

【0046】

また、ウエハーを加熱するためにヒータの温度を上げると石英製サセプター温度も上がり、有機金属材料ガスが分解して膜が付着するが、石英表面にSTO等の金属酸化物（高温部被覆誘電体材料）をコーティングすると、膜のはがれを抑えることができ、その結果、パーティクルの発生がなくウエハーの汚染を防ぐことができる。

【0047】

ここで用いられる高温部被覆誘電体材料としては、前述のような材料が用いられるが、さらにサセプターの材料に対して強固に付着するものであって、しかも成長させようとする金属酸化物誘電体材料に類似する結晶系を有して、焼結によって被覆できるものが好ましい。例えば、STOは焼結によって石英としっかり付着し、しかもSTOと成長させるPZTは同一の結晶系をもつセラミックであるので極めて剥がれにくいためにパーティクルの発生が少ない。

【0048】

この実施形態では、サセプターの材料として石英を用いて説明しているが、本

発明では、石英の他に、SiC、Si、BN等を用いて、その表面にSTO、BTO、PTO、PZT、BST等の高温部被覆誘電体材料を焼結して形成してもよい。

【0049】

基板としてシリコンウエハーを用いる場合には、サセプター材料としてSiを用いると、ウエハー内の温度の均一性がとり易いので好ましい。例えば、シリコン板の表面に熱酸化等により酸化シリコン膜を形成してから、さらに表面にSTOを焼結することで高温部被覆誘電体材料で被覆されたシリコン製のサセプターを得ることができる。

【0050】

本発明では、このようにサセプターの表面が高温部被覆誘電体材料で覆われていればよいが、もちろんサセプター全体がこれらの材料で形成されていても同様に効果がある。

【0051】

この実施形態では、真空容器の排気ラインとして、メイン排気ライン410とサブ排気ライン411の2つが設けられている。メイン排気ラインはメインゲートバルブ412を介してターボポンプ407につながっている。サブ排気ライン411はバルブ413を介し、さらに水冷トラップ414を通してターボポンプ407につながっている。成膜中はメインゲートバルブ412を閉じ、バルブ413を開けて、サブ排気ライン411を通して排気する。このような構成をとることによって、ターボポンプ407中での有機金属材料ガスの固化、液化を妨げることができるので、ターボポンプ407の寿命を延ばすことができる効果が得られる。また、サブ排気ライン411と、水冷トラップ414の間にコンダクタンスを調節できるバルブ415を導入し、このコンダクタンスを調節することによって、真空容器内の成膜ガスの全圧を変化させても良い。有機金属材料ガスを流さないときは、メインゲートバルブ412も開けることによって排気速度を高め、より高真空を維持できるという効果が得られる。また、これを使って、真空容器内の有機金属材料ガス分圧を急激に下げることができるという効果も得られる。メインゲートバルブ412、バルブ413は真空容器406内に埋め込んであ

り、均一に加熱できるようになっている。

【0052】

本実施形態においては、排気用のポンプには、ターボモレキュラーポンプを用いたが、メカニカルブースターポンプ、ドライポンプ、ロータリーポンプ等でも良く、真空容器内圧が 1×10^{-2} Torr 以下になるように、ポンプの排気能力及びバルブ、水冷トラップのコンダクタンスを設計することが必要である。

【0053】

図4に、原料供給系の一部の概略図を示す。有機金属材料ガスは室温では固体または液体であり、シリンダー501内に保存される。シリンダー501上にはバルブ502があり、バルブ502と供給系間のフランジ503より切り離し原料を交換することができる。有機金属材料ガスは極めて酸化しやすく、大気に触れさせないことが望ましい。大気に触れると、有機金属材料ガスは酸化し、金属酸化物を生じ、配管の詰まり、マスフローコントローラ504の詰まりの原因となる。

【0054】

原料ガスである有機金属材料ガスは、液体状のものと固体状のものがあり、液体原料はそのままシリンダー内に入れるが、固体原料は、直径1mm程度のアルミナの表面に担持した物を用いることが好ましい。このような原料を用いると、加熱時に安定的にガスを発生させることができるという効果が得られる。また、ガスの純度も高い。

【0055】

シリンダー501からの配管はストップバルブ505を介してマスフローコントローラ504につながり、その後二股に分岐し、それぞれストップバルブ506、507を介して真空容器508及び水冷トラップ509を介してポンプ512につながっている。これらの配管、マスフローコントローラ504、バルブ502、505、506、507等の原料供給系の有機金属材料ガスが接触する部分には加熱手段513が設けられており、有機金属材料ガスが液化したり固化したりしないように、十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定することができる。

【0056】

また、シリンダー501も加熱手段513により加熱できるようになっており、シリンダー内に収納されている有機金属材料の蒸気圧が、マスフローコントローラーが作動するのに十分な蒸気圧となる程度まで加熱される。

【0057】

成膜時は、まず、バルブ502、505、506を開け、シリンダー501内の有機金属材料ガスの自圧によってマスフローコントローラ504を駆動し、ポンプ512にガスを排気して、この間にマスフローコントローラ504のガス流量の安定化を図る。次に、バルブ506を閉じ、バルブ507を開けることによって正確に流量をコントロールされた有機金属材料ガスを真空容器内に供給することができる。

【0058】

本発明の気相成長装置では、有機金属材料ガスごとに、図4に示したような供給系を1系列ずつ備えることが好ましい。さらに酸化ガスには別途独立した配管を用いることが好ましい。

【0059】

このようにして、本実施形態では、それぞれの有機金属材料ガス及び酸化ガスは、独立した原料供給配管418（図2）で真空容器に導入され、真空容器内ではじめて混合される。真空容器導入前に有機金属材料ガスと酸化ガスが接触した場合、有機金属材料ガスが酸化し、金属酸化物を生じ、配管の詰まり、マスフローコントローラの詰まりの原因となる。また、この金属酸化物が真空容器内に送られ、パーティクル汚染の原因になり、低温での結晶性の良い薄膜成膜が阻害される。

【0060】

真空容器内の有機金属材料ガスの分圧はそれぞれガスの供給量と基板上、サセプター上で消費される量、排気量、真空容器壁への付着量によって決まる。ここで、真空容器壁の温度を有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもち、しかも分解しない温度に保てば原料ガスの真空容器内壁への付着による減少を無視することができ、さらに基板、サセプター上で消費される原料ガス量は供給量に比べて約1

／1000と少ないため、真空容器内の圧力はガスの供給量と排気量によって決まることとなる。真空容器には圧力をモニターするために真空計510が設けられている。なお、上述の有機金属材料ガスが接触する部品は、少なくとも有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上の耐熱性を有する部品であることが必要である。

【0061】

次に図5を用いて2重のゲートバルブ104（図1）をさらに詳細に説明する。この図に示すように、2重のゲートバルブは真空容器側フランジ301と交換室側フランジ302によりそれぞれ真空容器と交換室に接続されている。真空容器側では、「閉」状態では、真空容器側バルブ303と真空容器側シール面305が接することにより、真空容器側導路307が閉じられる。このシール部では、Oリングが用いられておらず、金属面同士で接するようになっている。また、「開」状態にするには、バルブ駆動部311により真空容器側バルブ303を、例えばこの図の紙面に垂直方向に動かすことで、真空容器側導路307を開放する。

【0062】

交換室側では、「閉」状態では、交換室側バルブ304と交換室側シール面306がシール用Oリング309を介して接することにより交換室側導路308が閉じられる。また、「開」状態は、バルブ駆動部311により交換室側バルブ304を動かすことで、交換室側導路308を開放する。

【0063】

また、2重ゲートバルブ内は排気ポート310から排気され真空に保たれる。交換室と真空容器の間で基板の出し入れがされるときは、交換室側バルブと真空容器側バルブの両方が開かれ、真空容器中で成膜中のときは交換室側バルブと真空容器側バルブの両方とも閉じられる。このような2重ゲートバルブ構造を採ることにより次のような利点がある。まず、ゲートバルブが2重になっていることにより、ウェハー交換のために交換室を大気リークした際に真空容器への大気の漏れ込みをより抑えることが可能である。そして、交換室側のバルブシール面へは、原料の付着がないので高真空を保つことが容易になる。

【0064】

さらに、真空容器側では、「閉」状態のときに金属同士が接することから、高温にしても劣化する部分がないため、真空容器の温度を自由に設定し得る。もし、Oリングを使用したとすると、通常のOリングの素材では例えば180℃程度に加熱したときに劣化して、これがパーティクル発生源になる問題がある。一方、交換室側バルブは、温度の高い真空容器から離れているので、Oリングを用いても劣化することがないのでパーティクルが発生することが無く、また真空度もOリングにより十分に保つことができる。

【0065】

以上の例では通常のゲートバルブである交換室側バルブと、Oリングをはずしたゲートバルブである真空容器側バルブとの2重のゲートバルブを用いる例を説明したが、真空容器側バルブは、交換室側バルブを原料ガスから遮蔽し得るものであれば、これに限られるものではない。即ち、原料ガスがゲートバルブに直接付着しないように、真空容器側からの原料ガスの流れを遮蔽できるような可動遮蔽板が設置されていればよく、この可動遮蔽板は完全な密閉性が無くとも実用的には十分である。また、原料ガスの付着を防止するために、可動遮蔽板は有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定されることが好ましい。

【0066】

【実施例】

次に、本発明の気相成長装置を用いて、金属酸化物誘電体膜を形成した例を示す。

【0067】

【実施例1】

この実施例では、サセプターの表面を高温部被覆誘電体材料で被覆する効果を調べた。

【0068】

図6には、基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)₂の流量0.2 SCCM、Zr(OtBu)₄の流量0.05 SCCM、Ti(OiPr)₄の流

量0.25 SCCM、 NO_2 の流量3.0 SCCMの条件で40秒間成膜した後、さらに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ の流量0.25 SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ の流量0.225 SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ の流量0.2 SCCM、 NO_2 の流量3.0 SCCMの条件で600秒間成膜したときの、パーティクル発生の様子を示した。サセプターとしては、石英を用いたものと、サセプター石英表面に100ミクロンのSTOの焼結を行ったものを使用し、連続成膜枚数と6インチウエハー内におけるパーティクル総数との関係を示したものである。このときの真空容器の内壁は酸化アルミニウムで覆い、温度を180℃に保った。

【0069】

図6からわかるようにサセプター表面が石英の場合、枚数が1000枚を越えたところで急激にパーティクル数が増えている。これは、1000枚を越えたところで、石英上に付着したPZTが剥がれてきたためである。一方、石英上にSTOを焼結したものでは、パーティクルの増加は少ない。これは、STOと石英が焼結によってしっかり付着しており、しかも、STOとPZTは同一の結晶系をもつセラミックであるため、極めて剥がれにくいからである。

【0070】

〔実施例2〕

この実施例では、真空容器内壁への原料ガスの付着の様子を調べた。

【0071】

アルミニウム、石英、焼結により表面を厚さ10 μm の酸化アルミニウムで被覆した石英、ステンレス、銅および銀の各板片を用意し、これらを180℃に保った真空容器内に入れた。各板の温度が180℃になったところで、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ の流量0.25 SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ の流量0.225 SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ の流量0.2 SCCM、 NO_2 の流量3.0 SCCMの条件で原料ガスを120分間真空容器内に供給し続けた。

【0072】

その結果、銅は、 NO_2 により酸化され表面が黒く腐食していた。他の材料は腐食することなかったが、石英、ステンレスおよび銀の表面には、有機金属原料が堆積したものと見られるたくさんの白い粉が付着していた。また、アルミニウ

ムの表面には、石英等の場合ほど多くはなかったが、同様に白い粉が付着しており、自然酸化でできる程度の酸化アルミニウムの厚さでは不充分であることがわかった。これらに対して、表面に酸化アルミニウムを焼結した石英では、粉の付着は全く観察されなかった。

【0073】

【実施例3】

次に、真空容器内壁を実際に酸化アルミニウムで覆ったときのパーティクル発生の抑制の効果を調べた。

【0074】

図7に、基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)₂の流量0.2SCCM、Zr(OtBu)₄の流量0.05SCCM、Ti(OiPr)₄の流量0.25SCCM、NO₂の流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、さらにPb(DPM)₂の流量0.25SCCM、Zr(OtBu)₄の流量0.225SCCM、Ti(OiPr)₄の流量0.2SCCM、NO₂の流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜したときのパーティクル発生の様子を示した。真空容器内壁の材質を酸化アルミニウムとした場合とステンレスとした場合について、連続成膜枚数と6インチウエハー内におけるパーティクル総数との関係を比較した。

【0075】

このときのサセプターは石英上にSTOを焼結したものを用い、また真空容器の内壁温度を180℃に保った。

【0076】

図7から明らかに、内壁に酸化アルミニウムを用いた場合の方が、成膜枚数が1000枚を越えてもパーティクル発生数が少ない。これは、酸化アルミニウムを用いた方が、原料ガスの壁への付着が少なく、その結果パーティクル発生数が少ないためである。

【0077】

このような効果は、石英またはアルミニウムの表面を酸化アルミニウムで覆ったライナーを用いて真空容器内壁を覆った場合にも同様に得られた。

【0078】

【実施例4】

次に真空容器内壁温度と、パーティクル発生との関係を調べた。原料ガスの供給条件は実施例1と全く同様であり、サセプターは表面にSTOを形成した石英用い、真空容器の内壁は酸化アルミニウムで覆った。

【0079】

図8に示すように、ウェハー上で観察されるパーティクル数は、真空容器内壁温度を150℃以上にするると急激に少なくなり、175℃以上、特に180℃以上に設定することが好ましいことが分かった。

【0080】

【発明の効果】

本発明の装置によれば、成膜時の塵のウェハーへの付着を抑え、良好な金属酸化物誘電体膜を形成することができるので、強誘電体または高誘電体を用いた欠陥が少なく、面積の小さい容量を形成することが可能になる。従って、集積度が飛躍的に高められた半導体装置を歩留まりよく形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の気相成長装置の一例を示す概略図である。

【図2】

本発明の気相成長装置の真空容器の一例の断面を示す概略図である。

【図3】

本発明の気相成長装置の真空容器の一例の断面を示す概略図である。

【図4】

本発明の気相成長装置の原料供給系の一例を示す概略図である。

【図5】

本発明に用いられる2重ゲートバルブを示す概略図である。

【図6】

石英サセプターと、石英サセプターの表面に100ミクロンのSTOを焼結して形成したサセプターとを用いて、6インチウェハー上にPZTを成膜したとき

の、連続成膜ウエハー枚数とウエハー内におけるパーティクル総数との関係を示した図である。

【図 7】

真空容器内壁の材質を酸化アルミニウムとした場合と、ステンレスとした場合について、6 インチウエハー上に P Z T を成膜したときの、連続成膜ウエハー枚数とウエハー内におけるパーティクル総数との関係を示した図である。

【図 8】

真空容器内壁の温度とウエハー内におけるパーティクル総数との関係を示した図である。

【図 9】

従来例のキャリアガスを用いた場合の反応ガス供給方法を示す概略図である。

【符号の説明】

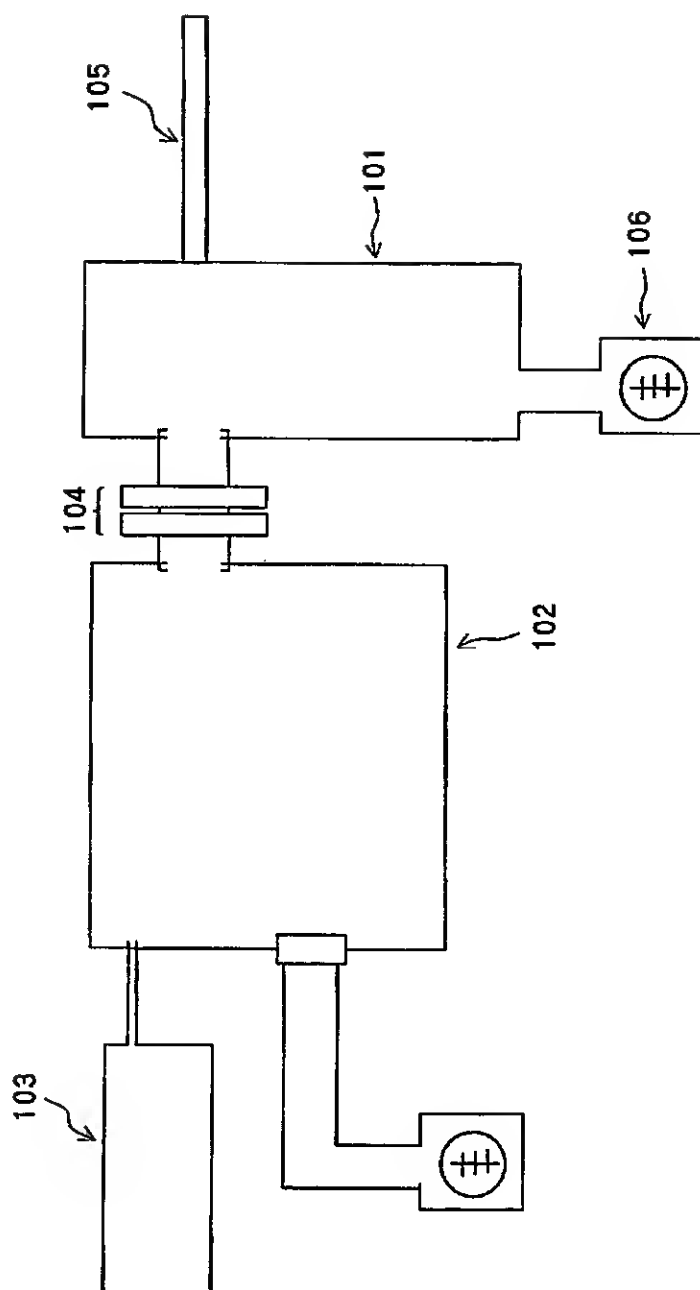
- 101 交換室
- 102 真空容器
- 103 原料供給系
- 104 二重のゲートバルブ
- 105 ウエハー搬送機構
- 106 ターボポンプ
- 201 恒温槽
- 202 ボトル
- 203 有機金属材料
- 204 キャリアガスの供給パイプ
- 205 有機金属材料ガスの供給パイプ
- 206 加熱機構
- 207 成長室
- 208 ウエハー
- 209 ガスの排気口
- 210 キャリアガスのマスフローコントローラ
- 301 真空容器側フランジ

- 302 交換室側フランジ
- 303 真空容器側バルブ
- 304 交換室側バルブ
- 305 真空容器側シール面
- 306 交換室側シール面
- 307 真空容器側導路
- 308 交換室側導路
- 309 シール用Ｏリング
- 310 排気ポート
- 311 バルブ駆動部
- 401 石英製ピン用の穴
- 402 石英製ピン
- 403 サセプター
- 405 ヒータ室
- 406 真空容器
- 407 ターバーモレキュラーポンプ
- 408 ターバーモレキュラーポンプ
- 409 加熱機構
- 410 メイン排気ライン
- 411 サブ排気ライン
- 412 メインゲートバルブ
- 413 バルブ
- 414 水冷トラップ
- 415 コンダクタンスを調節できるバルブ
- 416 ヒータ
- 417 ウエハー
- 418 原料供給用配管
- 420 ライナー
- 501 シリンダー

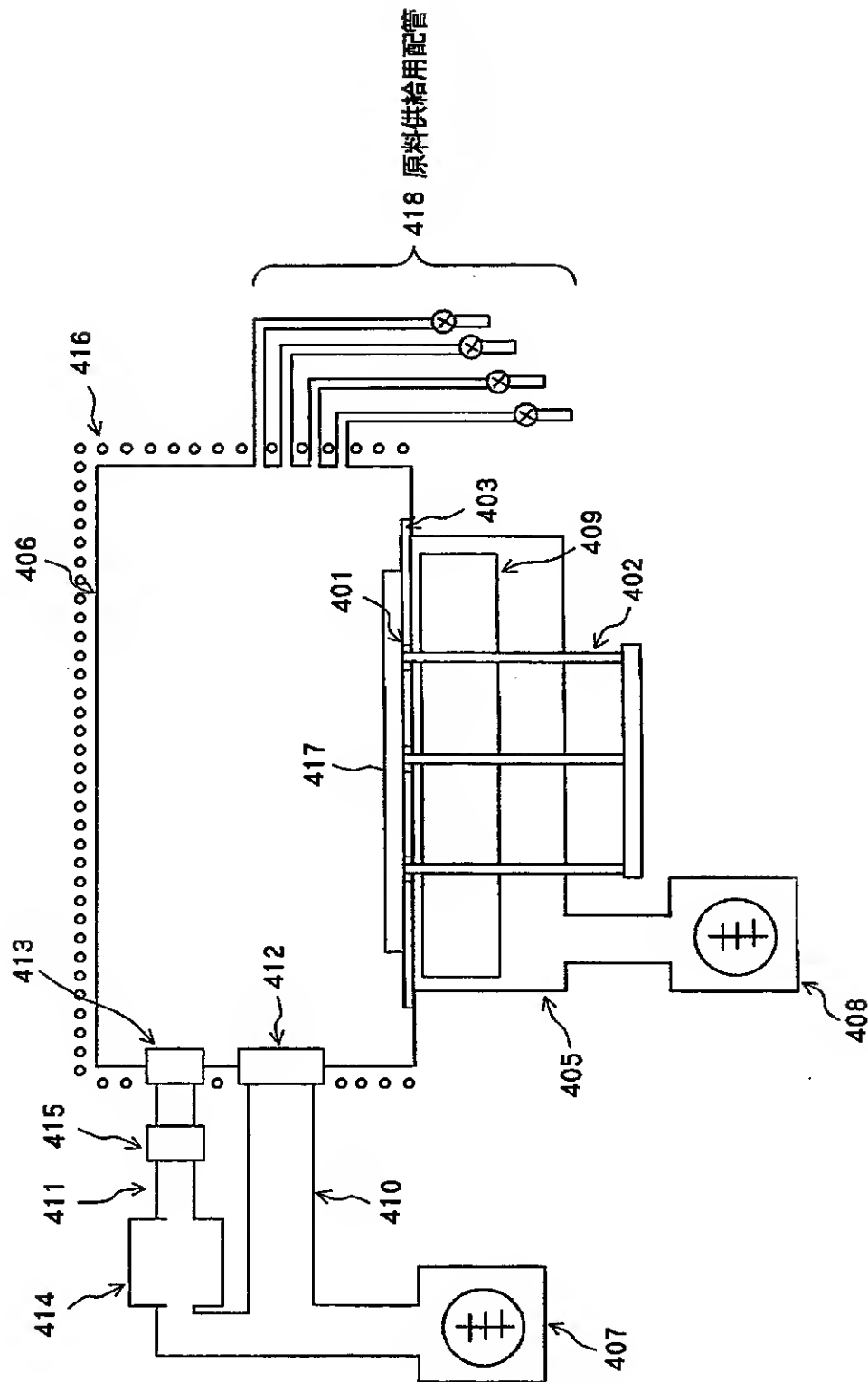
- 502 バルブ
- 503 フランジ
- 504 マスフローコントローラ
- 505 ストップバルブ
- 506 ストップバルブ
- 507 ストップバルブ
- 508 真空容器
- 509 水冷トラップ
- 510 真空計
- 512 ポンプ
- 513 加熱手段

【書類名】 図面

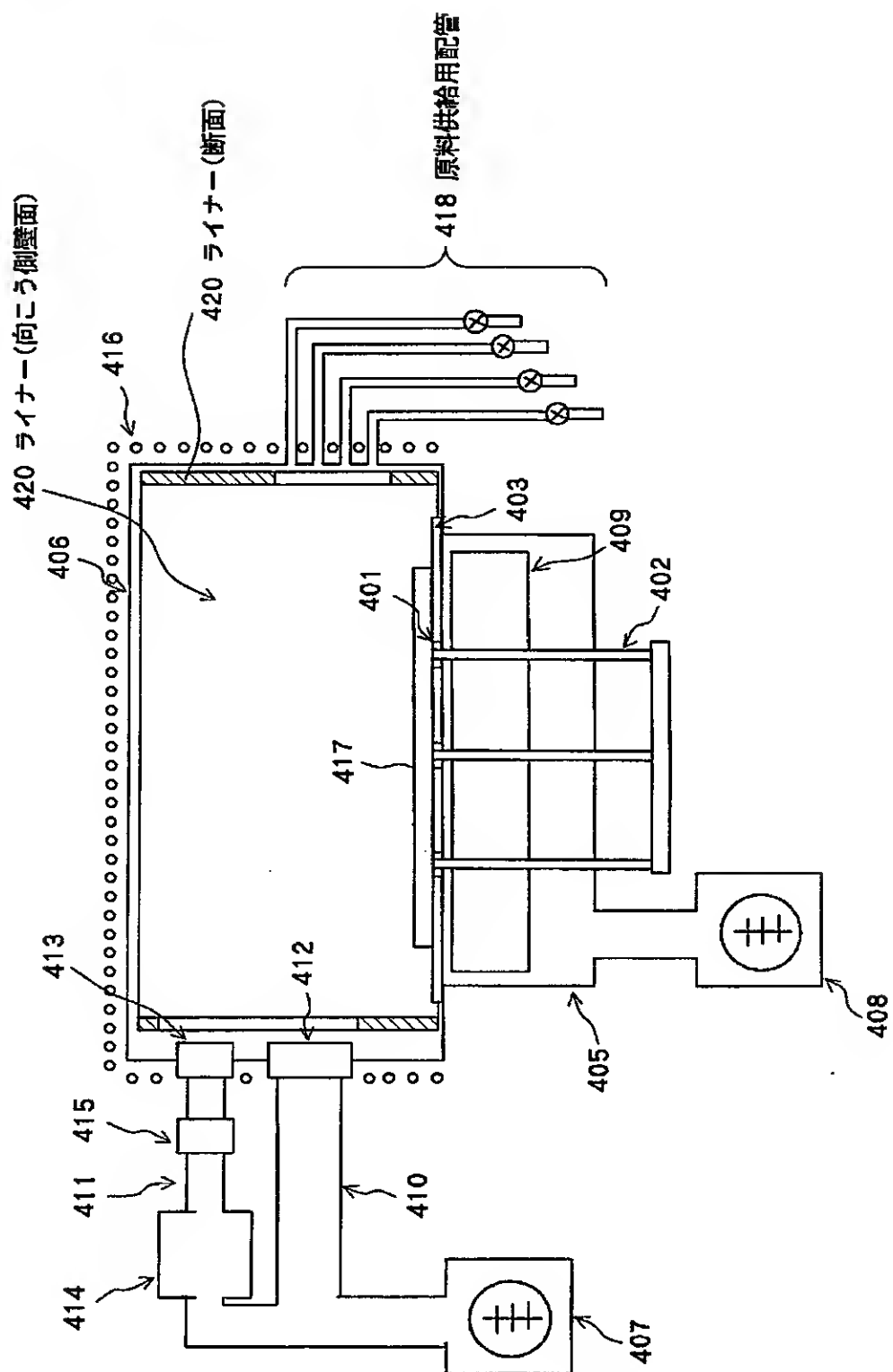
【図 1】



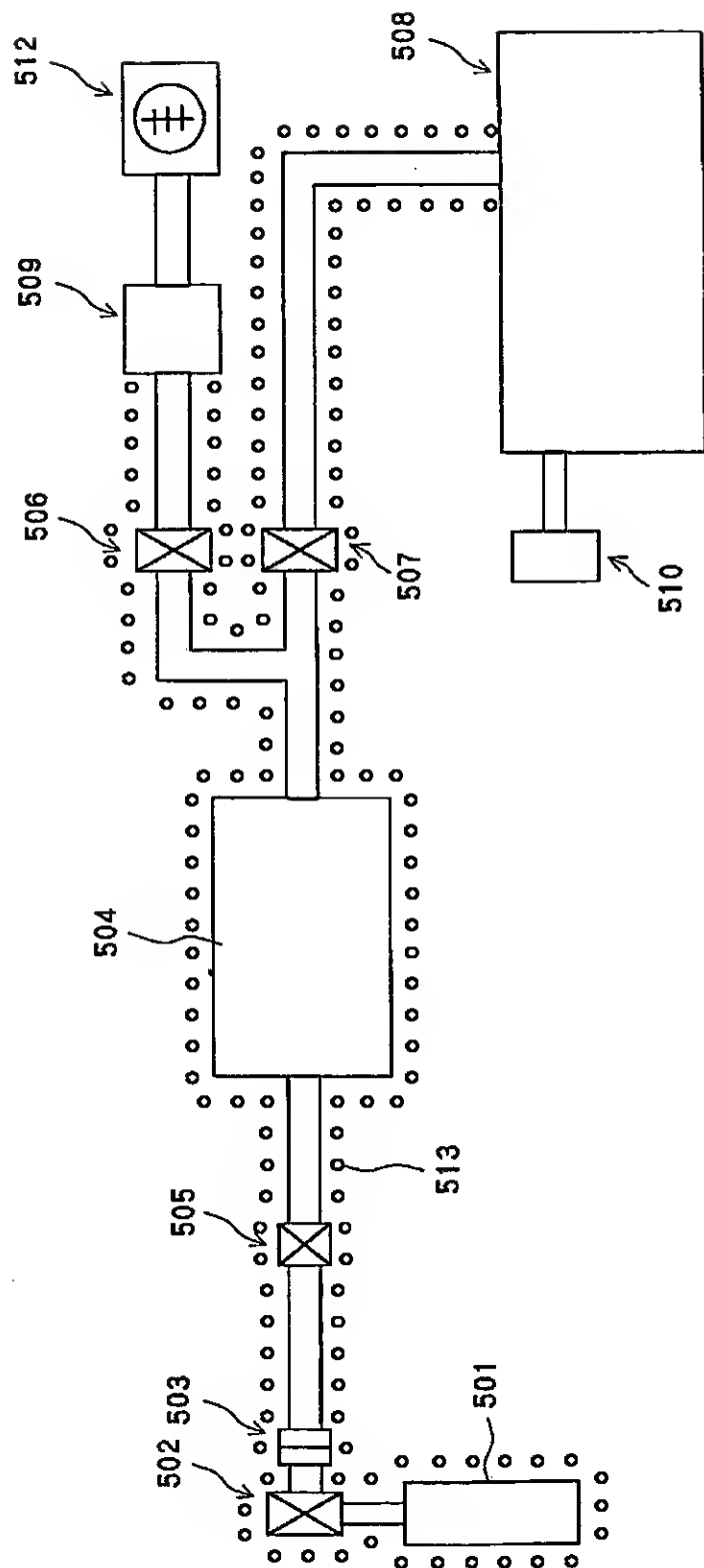
【図 2】



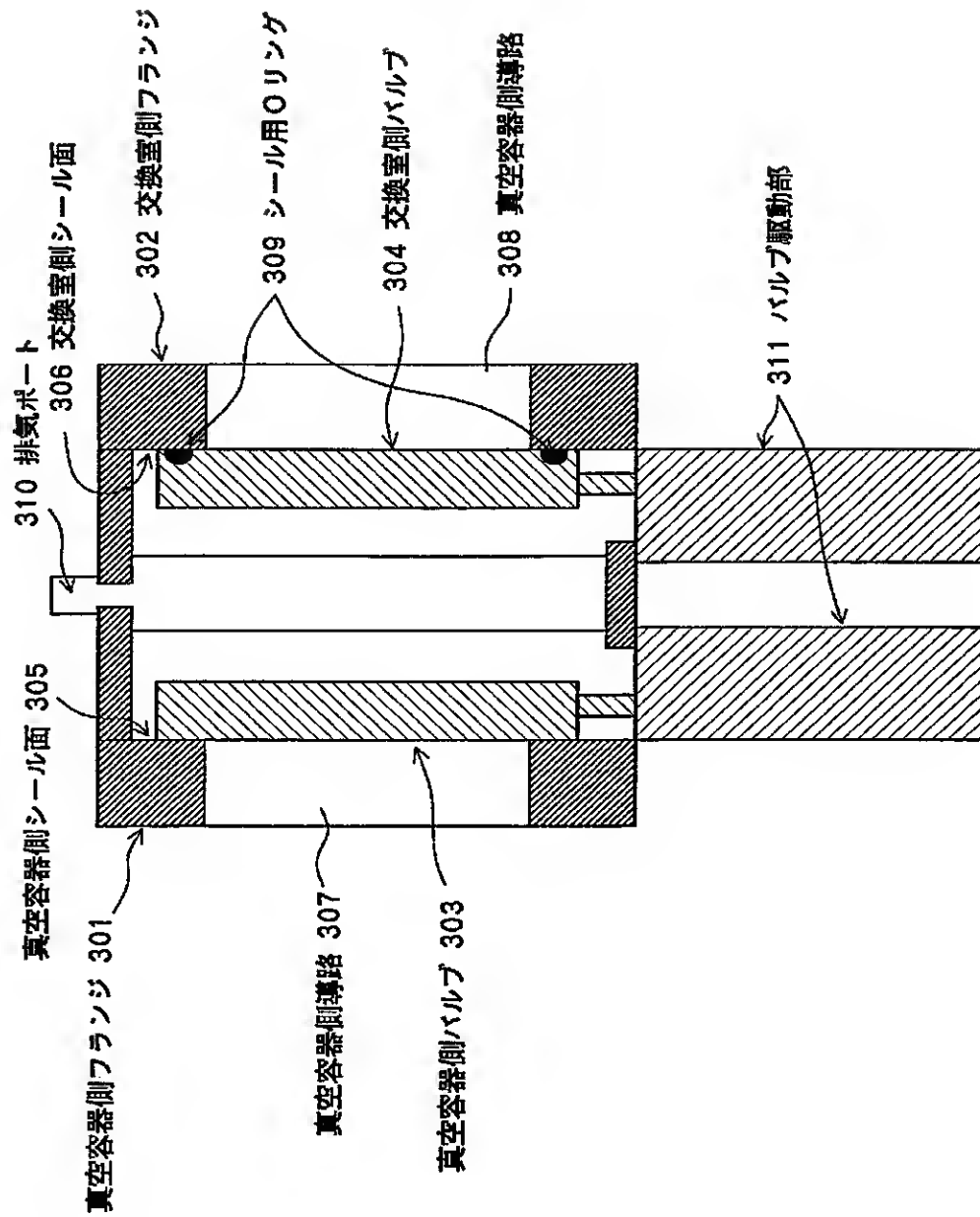
【圖 3】



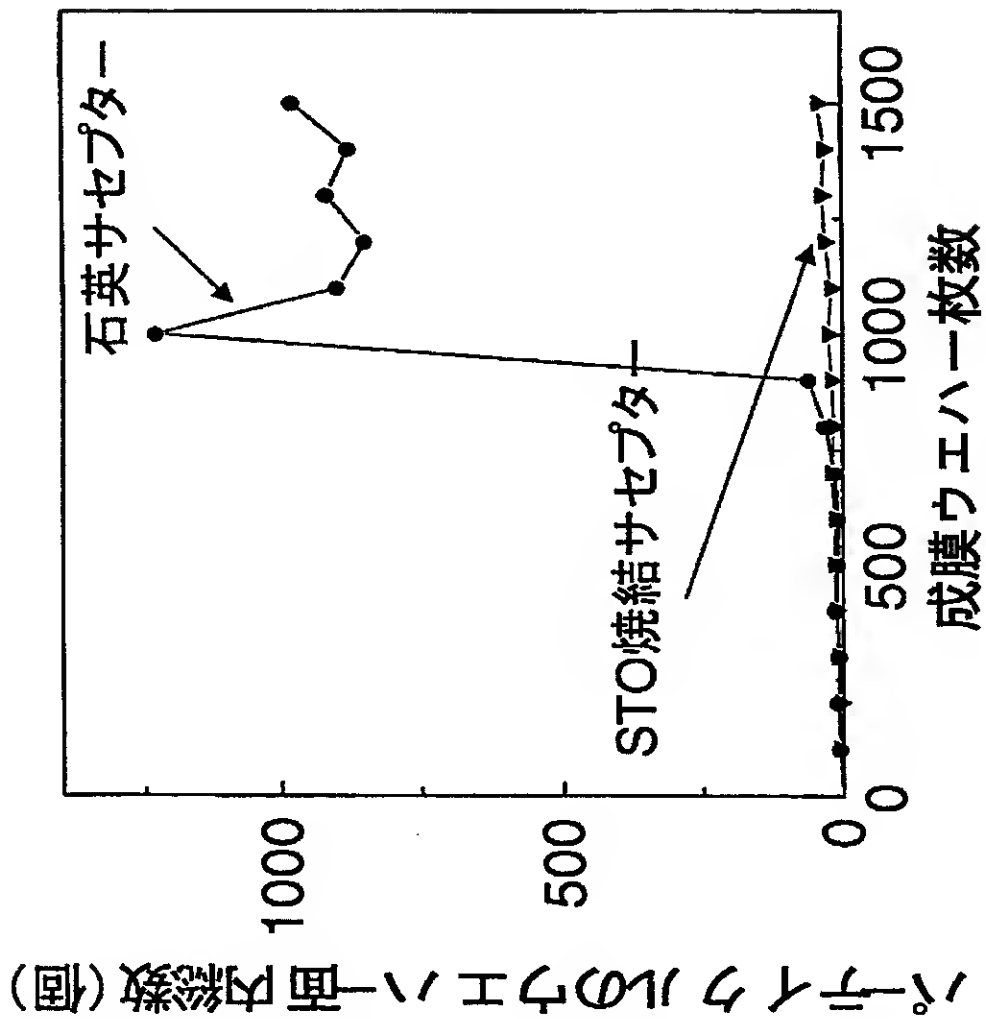
【図4】



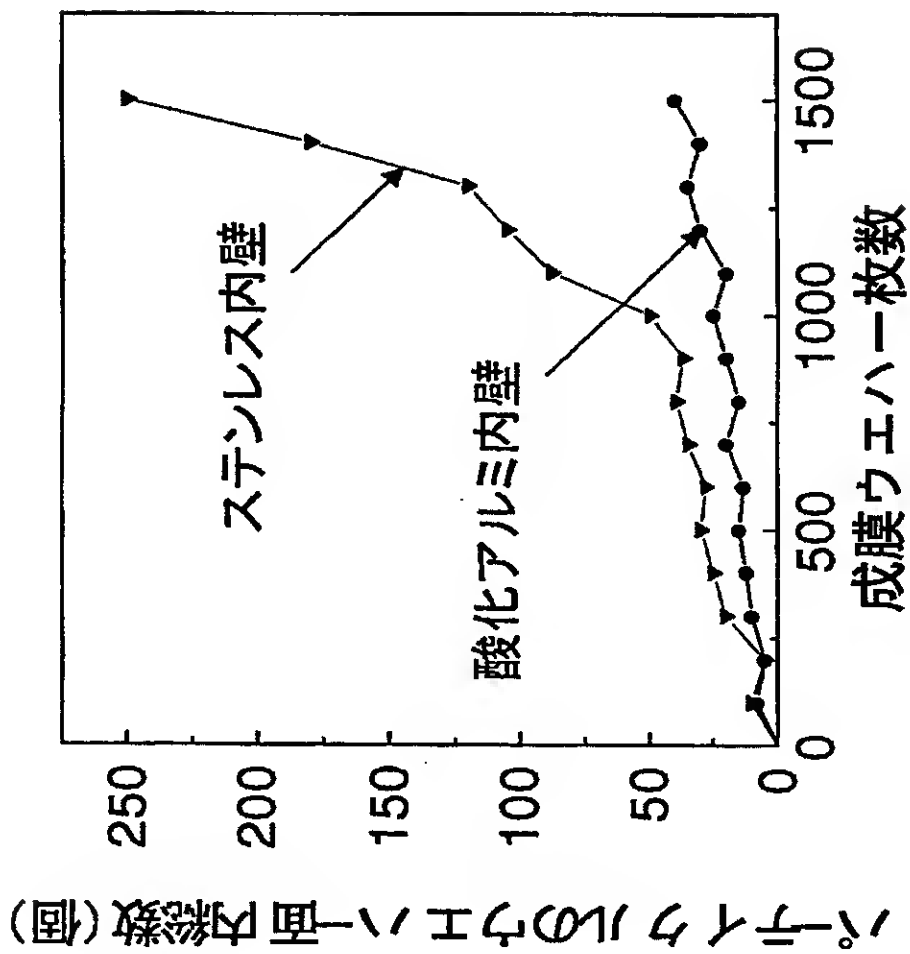
【図 5】



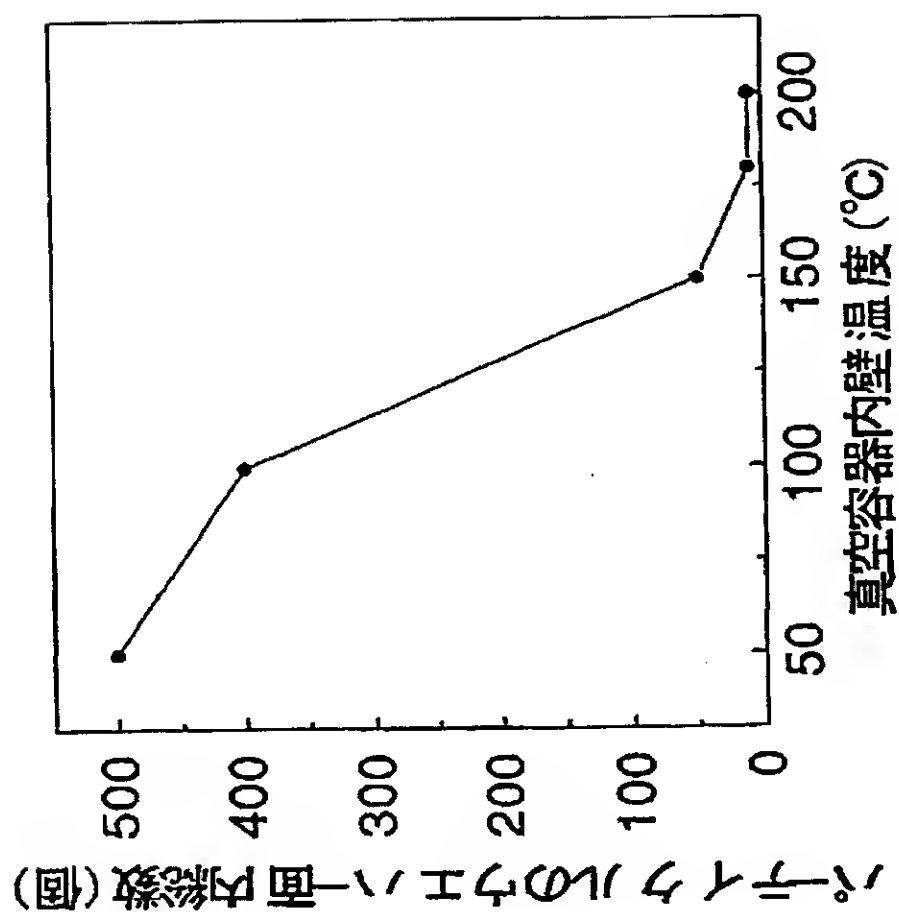
【図6】



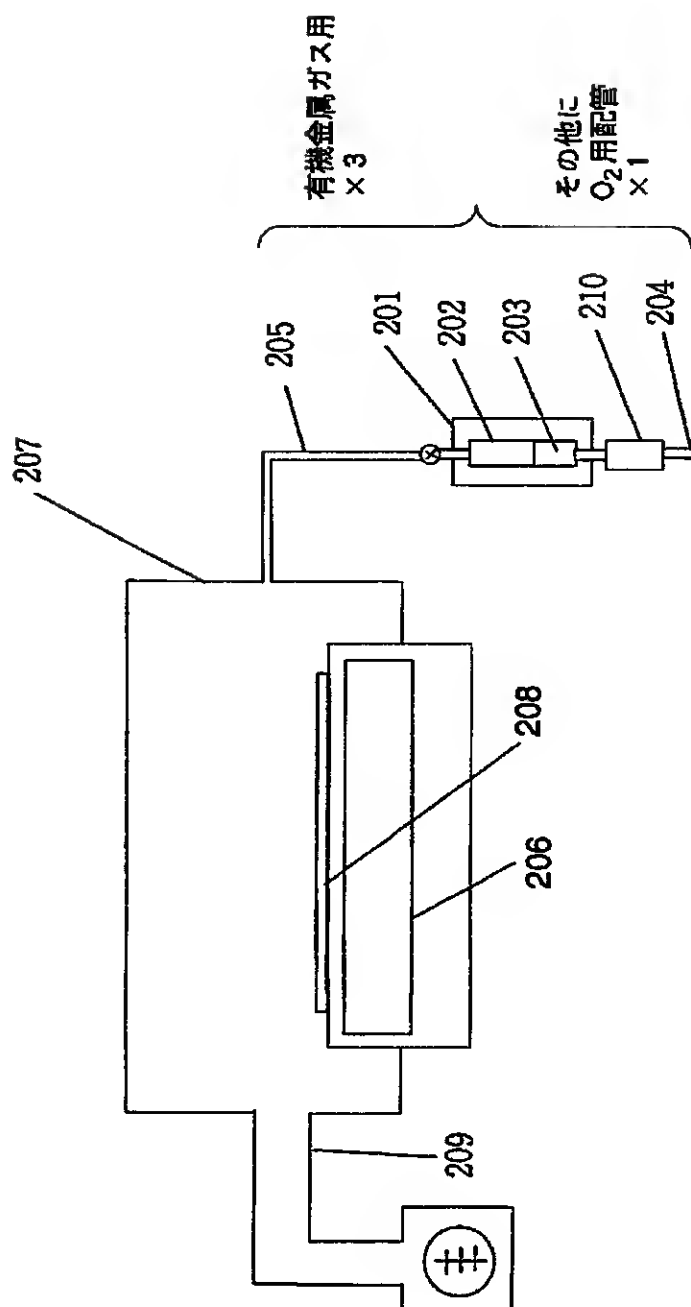
【図7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、本発明は成膜中の塵の発生を抑えることにより、塵の吸着の少ない金属酸化物誘電体膜を形成し得る気相成長装置、特に強誘電体または高誘電体からなる容量膜を形成し得る気相成長装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 有機金属材料ガスを用いて容量電極上へ金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、真空容器406の中の原料ガスに接し、かつ原料ガスの分解温度以上となる装置部品、特にウエハー417を載置するサセプター403の少なくとも原料ガスに接する面を、金属酸化物誘電体材料（成長させる金属酸化物誘電体材料と同一でも異なってもよい）で形成する。

【選択図】 図2

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004237
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号
【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100070219
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル
8階 若林国際特許事務所
【氏名又は名称】 若林 忠

【選任した代理人】

【識別番号】 100100893
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル
8階
【氏名又は名称】 渡辺 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル
8階
【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル
8階
【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル
8階 若林国際特許事務所
【氏名又は名称】 伊藤 克博

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社